

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(51)

Deutsche Kl.: 12 k - 3/02

(52)

15
JC965 U.S. PRO
09/90377
07/13/01

- (10)
- (11)
- (21)
- (22)
- (44)

Auslegeschrift**1 288 575 D3**

Aktenzeichen: P 12 88 575.5-41 (S 103145)
Anmeldetag: 13. April 1966
Auslegetag: 6. Februar 1969

Ausstellungsriorität:

(30) Unionspriorität
 (32) Datum: 14. April 1965
 (33) Land: Italien
 (31) Aktenzeichen: 8266

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: —

(71) Anmelder: Società Edison, Mailand (Italien)

Vertreter: Beil, Dr. Walter; Hoeppener, Alfred; Wolff, Dr. Hans Joachim;
 Beil, Dr. Hans Chr.; Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-Höchst

(72) Als Erfinder benannt: Albanese, Francesco; Padula, Enrico; Venedig (Italien)

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT-AS 1 005 049
 US-PS 3 104 945

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch Umsetzung von Ammoniak, Methan, Stickstoff und Sauerstoff bei einem Molverhältnis von

$$\frac{O_2 + N_2}{CH_4} \text{ von 6 bis 1,6}$$

und

$$\frac{CH_4}{NH_3} \text{ von 1,3 bis 1,0}$$

und bei einer Temperatur von 1100 bis 1200°C in Gegenwart eines Katalysators, der aus Netzen aus einem Metall der Platingruppe oder Legierungen derselben besteht, unter Vorerhitzung des gasförmigen Gemisches, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein gasförmiges Gemisch einsetzt, das mit Sauerstoff angereicherte Luft enthält, wobei die Molverhältnisse

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2} \text{ von 0,245 bis 0,35}$$

und

$$\frac{O_2 + N_2}{NH_3} \text{ von 6 bis 2}$$

beträgen, und daß man das Gemisch vor Einführung in den Reaktor auf 200 bis 400°C vorerhitzt.

Die Synthese von HCN aus Ammoniak, Methan und Luft verläuft nach der Gleichung $NH_3 + CH_4 \rightarrow HCN + 3 H_2$. Die für die endotherme Reaktion benötigte Wärme wird durch die gleichzeitige Verbrennung von Methan mit Sauerstoff erhalten. Dieses Verfahren wird im allgemeinen in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von 900 bis 1200°C bei gleichzeitiger Gegenwart großer Luftpengen durchgeführt, indem man in den Reaktor ein gasförmiges Gemisch, das auf eine Temperatur von etwa 100°C vorerhitzt wurde, einführt. Die Gase, die die Katalysatorzone verlassen, enthalten nicht nur HCN, sondern außerdem auch Kohlenmonoxid, Wasserdampf, Dampf, Stickstoff und Kohlendioxid, außerdem nicht umgesetztes Methan und Ammoniak; man erhält also nur eine sehr verdünnte HCN, wodurch sich erhebliche technische Schwierigkeiten bei der Abtrennung derselben ergeben.

Ahnliche Schwierigkeiten treten auf, wenn man nach einigen der bekannten Verfahren mit sehr großen Mengen Methan gegenüber der Ammoniakmenge arbeitet.

Der Umwandlungsgrad und die Ausbeuten an HCN waren bei den bisher bekannten Verfahren nicht besonders hoch, so daß die Verfahren — stellt man auch noch die starke Verdünnung der gewöhnlichen HCN in Rechnung — nicht als wirtschaftlich und vorteilhaft bezeichnet werden konnten.

Es sind auch Verfahren zur Herstellung von HCN bekannt, bei denen gasförmige Gemische wie Ammoniak - Luft - Kohlenwasserstoffe bestimmter Zusammensetzung auf hohe Temperaturen vorerhitzt werden und die man anschließend mit oder ohne Katalysatoren zur Umsetzung bringt. Auch bei diesen Verfahren sind Umwandlungsgrad und Ausbeuten an HCN ebenso wie die Konzentration der HCN in den abgehenden Gasen sehr gering.

Bei weiteren bekannten Verfahren sind verhältnismäßig hohe Vorheiztemperaturen erforderlich, so daß sich hier technische Schwierigkeiten ergeben, da eine Zersetzung des Ammoniaks vermieden werden muß. Infolgedessen muß das Letztere getrennt bei niedrigeren Temperaturen als die übrigen Komponenten der gasförmigen Mischung vorerhitzt werden. Diese Maßnahme ist auch deshalb notwendig, weil die Vorheiz-Vorrichtungen aus wertvollen Materialien hergestellt werden, um eine Korrosion und eine dadurch hervorgerufene Vergiftung der Katalysatoren durch Materialien, die von dem Gasstrom mitgeschleppt werden, zu verhindern. Darüber hinaus erfordert die Verwendung so hoher Temperaturen beim Vorerhitzen eine sehr präzise Temperaturkontrolle und Regulierung, damit der Katalysator — von den vorstehend erwähnten Gründen abgesehen — nicht durch die hohen Temperaturen beschädigt wird.

So ist beispielsweise aus der USA.-Patentschrift 3 104 945 ein Verfahren bekannt, bei dem ein gasförmiges Gemisch aus Ammoniak, Methan und Luft in Gegenwart eines Platinmetallnetzes umgesetzt wird, wobei das Verhältnis von Methan zu Ammoniak zwischen 0,8 : 1 und 1,2 : 1 liegt und Luft in einer Menge zugeführt wird, daß der O₂-Gehalt der Gasmischung 25 bis 40% beträgt. Bei diesem Verfahren, bei dem normale Luft als Sauerstoffquelle verwendet wird, ist jedoch eine hohe Vorheiztemperatur, nämlich von 400 bis 525°C notwendig.

Nach dem Verfahren der deutschen Patentschrift 1 005 049 wird Cyanwasserstoffsäure durch Umsetzung von Ammoniak, Methan und Luft in Gegenwart eines Platin-Rhodium-Legierungskatalysators bei 1000 bis 1260°C hergestellt, wobei ein Sauerstoff zu Methan Mol-Verhältnis zwischen 1,0 : 1 und 1,5 : 1, was in etwa einem

$$\frac{O_2 + N_2}{CH_4} \text{-Wert}$$

von 7,5 bis 5 entspricht, angewendet sowie normale Luft verwendet wird. Jedoch wird bei diesem Verfahren mit einem großen Methanüberschüß gegenüber der Ammoniakmenge gearbeitet, was die bereits vorstehend erwähnten Nachteile mit sich bringt.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es selbst bei Verwendung von nicht sehr großen Sauerstoff- und/oder Methanmengen in bezug auf die Ammoniakmenge bei Verwendung eines Gemisches aus Sauerstoff und Stickstoff, bei dem das Verhältnis

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2}$$

einen höheren Wert als der der Luft hat, d. h. bei Verwendung von mit Sauerstoff angereicherter Luft zusammen mit Ammoniak und Methan in einer Zusammensetzung, die im vorstehend angegebenen Bereich liegt und bei Anwendung einer Vorheiztemperatur zwischen 200 und 400°C es möglich ist, nicht nur eine sehr hohe HCN-Konzentration in den Austrittsgasen aus dem Reaktor zu erzielen, wodurch, bei gleichbleibender Größe die Leistung der Anlage wesentlich erhöht, der Energieverbrauch pro Kilogramm der erhaltenen HCN verringert und nach Absorption der HCN und des nicht umgesetzten Ammoniaks ein brennbares Luft-Gas-Gemisch mit höherem Heizwert erhalten wird, son-

dern auch eine beträchtliche Zunahme der Ausbeute, wodurch es besonders für die industrielle Anwendung interessant wird.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt die Vorheiztemperatur zwischen 300 und 380°C, während in dem gasförmigen Gemisch folgende Molverhältnisse vorliegen:

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2} \text{ von } 0.25 \text{ bis } 0.30$$

$$\frac{O_2 + N_2}{NH_3} \text{ von } 4.5 \text{ bis } 3$$

$$\frac{O_2 + N_2}{CH_4} \text{ von } 4.5 \text{ bis } 2.6$$

$$\frac{CH_4}{NH_3} \text{ von } 1.25 \text{ bis } 1.05$$

Besonders gute Ergebnisse wurden erreicht, wenn man einen Katalysator verwendet, der aus Platin bzw. Platinlegierungsnetzen, z. B. Platin-Rhodium-Netzen, besteht.

Die Vorheiztemperatur für das Gasgemisch liegt erfindungsgemäß nicht allzu hoch, so daß die gesamte Gasmischung in einer einzigen Phase aufgeheizt werden kann. Es ist also nicht notwendig, bestimmte Teile der Gasmischung gesondert aufzuheizen. Beim Aufheizen in der hier beschriebenen Weise findet in der Gasmischung nur eine ganz geringfügige Zersetzung des Ammoniaks statt. Die nicht übermäßig hohen Temperaturen erlauben außerdem die Verwendung von Vorheizvorrichtungen aus wenig kostspieligen Materialien, z. B. aus rostfreiem Stahl, da die Gefahr einer Korrosion nur gering ist.

Da die Vorheiztemperatur verhältnismäßig gering ist, ist es auch nicht notwendig, dieselbe einer scharfen Kontrolle zu unterwerfen, damit eine Beschädigung der Katalysatornetze verhindert wird.

Das Vorheizen der gasförmigen Mischung kann mit Hilfe beliebiger geeigneter Vorrichtungen erfolgen.

Die für das Aufheizen der gasförmigen Mischung benötigte Wärme kann aus der Verbrennungswärme eines Gases gewonnen werden, welches als Nebenprodukt bei der erfindungsgemäßen Umsetzung anfällt. Hierdurch wird das erfindungsgemäße Verfahren besonders wirtschaftlich. Das erforderliche Molverhältnis

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2}$$

wird erreicht, indem man der in den Reaktor eingeschöpften Mischung Luft und eine kleine Menge Sauerstoff zusetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von HCN weist neben den anderen bereits geschilderten Vorteilen auch den Vorteil auf, daß die gasförmige Mischung der genannten Zusammensetzung nicht brennbar ist.

In der Zeichnung ist ein ternäres Diagramm dargestellt, dessen Eckpunkte der Mischung aus Sauerstoff und Stickstoff, dem Methan und dem Ammoniak entsprechen. Die Punkte auf den Grundlinien

des Dreiecks stellen binäre Mischungen dar, während die Linien im Bereich des Dreiecks die ternären Mischungen darstellen. Ein solches Diagramm erlaubt die Festlegung gasförmiger Mischungen mit verschiedenen Werten für das Molverhältnis

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2}$$

Zieht man Mischungen aus Ammoniak, Methan, Stickstoff und Sauerstoff in Betracht, in welchen das Molverhältnis

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2} = 21\% \text{ ist (Luft).}$$

so ist die Linie, die einer bei Raumtemperatur nicht brennbaren Mischung entspricht, die Linie »a«, die durch die Punkte A und B hindurchgeht; der Bereich, der sich unterhalb dieser Linie befindet, stellt die Zone der Nichtbrennbarkeit dar.

Es ist beispielsweise eine Mischung der durch den Punkt G dargestellten Zusammensetzung (die natürlich innerhalb des für die Herstellung von HCN aus NH₃, CH₄ und Luft in technischem Maßstab erforderlichen Bereiches liegen muß) mit NH₃ = 10.7 Volumprozent, CH₄ = 14 Volumprozent und Luft = 75.3 Volumprozent gegeben. Die Entfernung dieses Punktes von der Linie »a« ist dann derart, daß zur Erzielung nicht brenbarer Mischungen folgende kritische Änderungen der einzelnen Fließgeschwindigkeiten notwendig sind: etwa +37% Luft, -37% Methan und -100% Ammoniak.

Die Linie der Brennbarkeit von Mischungen aus Ammoniak, Methan, Stickstoff und Sauerstoff, bei welchen das Verhältnis

$$\frac{O_2}{O_2 + N_2} = 24.5 \text{ Volumprozent}$$

ist, entspricht bei Raumtemperatur »b« (diese Linie geht durch die Punkte C und D) und bei Temperaturen von 300°C »c« (diese Linie geht durch die Punkte E und F).

Eine Mischung, deren Zusammensetzung durch den Punkt H dargestellt wird (die Zusammensetzung entspricht der im Rahmen der vorliegenden Anmeldung beanspruchten), ist nicht brennbar wie eine Mischung der oben betrachteten Zusammensetzung »G«; verwendet man eine solche gasförmige Mischung, so sind bei Verwendung von Methan, Ammoniak, Luft und reinem Sauerstoff zur Erzielung einer Brennbarkeit der Mischung folgende kritische Änderungen der einzelnen Bestandteile notwendig: +41% für die angereicherte Luft, -42% für Methan, -95% für Ammoniak und +170% für Sauerstoff.

Aus den vorstehenden Ausführungen ergibt sich, daß das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von HCN nicht nur besondere Vorteile hinsichtlich des hohen Umwandlungsgrades, der hohen Ausbeuten und der hohen Konzentration an HCN in den abziehenden Gasen erbringt, sondern auch genauso sicher ist wie die bekannten Verfahren, mit denen jedoch die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht erreicht werden können. Das erfindungsgemäße Verfahren dürfte infolgedessen eine echte Bereicherung des Standes der Technik darstellen.

Die Sicherheit des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Erzielung von HCN wird weiterhin dadurch

gewährleistet, daß das Verfahren vorzugsweise mit einer linearen Gasgeschwindigkeit an den Katalysatoren von etwa 2,5 m pro Sekunde oder darüber durchgeführt wird; dieser Wert ist wesentlich höher als der der Flammen-Ausbreitungsgeschwindigkeit der in Betracht gezogenen gasförmigen Mischungen.

Beispiel

Sechs gasförmige Mischungen, die NH_3 , CH_4 , Luft und Sauerstoff enthalten, werden an acht Netzen, die aus 90 Gewichtsprozent Platin und 10 Gewichtsprozent Rhodium bestehen (Dichte der

Netze etwa 1000 Maschen/cm²; Drahtstärke etwa 0,008 cm), in HCN umgewandelt. Die lineare Gasgeschwindigkeit zum Reaktor betrug 2,7 m pro Sekunde; die Katalysatortemperatur lag bei 1120 bis 1150 °C.

Die Vorheiztemperaturen und die Zusammensetzung der gasförmigen Mischungen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengesetzt. In dieser Tabelle sind außerdem auch die Werte für die Umwandlungsgrade, die Ausbeuten und die Konzentrationen an HCN in den abziehenden Gasen enthalten.

Tabelle

Nr. des Versuches	Vorheiztemperatur	Gasmenge in Volumprozent in der zugesetzten Mischung				Verhältnis der Fließgeschwindigkeiten der Gase				HCN-Menge in den abziehenden Gasen	Umwandlungsgrad von NH_3 in HCN	Ausbeute in % bezogen auf NH_3
		N_2	NH_3	CH_4	O_2	$\frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2}$	$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{NH}_3}$	$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{NH}_3}$			
1	110	59,5	10,7	14	15,8	0,21	7	5,4	1,3	7,5	68	80
2	110	54,0	12,4	16	17,6	0,245	5,78	4,47	1,3	9,2	70	82
3	300	57,0	13	15	15	0,21	5,5	4,80	1,15	9,9	71	83
4	300	49,8	16	18	16,2	0,245	4,12	3,66	1,13	12,8	73,5	85,5
5	300	50,6	16	17	16,4	0,245	4,18	3,94	1,06	13,1	75	91,0
6	300	46,8	16	19,1	18,1	0,28	4,05	3,40	1,19	13,4	76	92

Die Versuche Nr. 4, 5 und 6, die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wurden, erbrachten deutlich größere Umwandlungsgrade und Ausbeuten sowie höhere Konzentrationen an HCN als der Versuch 1, der in der bekannten Weise durchgeführt wurde.

Die Ergebnisse der Versuche 2 und 3, in welchen die übliche Vorheizung (110 °C) von Mischungen der hier beanspruchten Zusammensetzung bzw. das Vorheizen von Mischungen bekannter Zusammensetzungen auf eine Temperatur von etwa 300 °C untersucht wurde, sind etwas besser als die des Versuches 1, aber schlechter als die der Versuche 4, 5 und 6, und zwar sowohl hinsichtlich des Umwandlungsgrades als auch der Ausbeuten und der HCN-Konzentrationen in den abziehenden Gasen.

Es ist selbstverständlich, daß man ebenso gute Ergebnisse erreichen kann, wenn mindestens 90% Methan enthaltende Gasmischungen, besonders Erdgas, anstatt Methan verwendet werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Cyanwasserstoff durch Umsetzung von Ammoniak, Methan, Stickstoff und Sauerstoff bei einem Molverhältnis von

$$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{CH}_4} \text{ von } 6 \text{ bis } 1,6$$

und

$$\frac{\text{CH}_4}{\text{NH}_3} \text{ von } 1,3 \text{ bis } 1,0$$

und bei einer Temperatur von 1100 bis 1200 °C an einem Katalysator aus Netzen aus einem Metall der Platingruppe oder Legierungen derselben unter Vorerhitzung des Ausgangsgemis-

sches, dadurch gekennzeichnet, daß man ein gasförmiges Gemisch einsetzt, das mit Sauerstoff angereicherte Luft enthält, wobei die Molverhältnisse

$$\frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} \text{ von } 0,245 \text{ bis } 0,35$$

und

$$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{NH}_3} \text{ von } 6 \text{ bis } 2$$

betragen, und man das Gemisch vor Einführung in den Reaktor auf 200 bis 400 °C vorerhitzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Ausgangsgemisch eingesetzt wird, dessen Zusammensetzung den in den nachfolgend angegebenen Bereichen liegenden Molverhältnissen entspricht:

$$\frac{\text{O}_2}{\text{O}_2 + \text{N}_2} \text{ von } 0,25 \text{ bis } 0,30$$

$$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{NH}_3} \text{ von } 4,5 \text{ bis } 3$$

$$\frac{\text{O}_2 + \text{N}_2}{\text{CH}_4} \text{ von } 4,5 \text{ bis } 2,6$$

$$\frac{\text{CH}_4}{\text{NH}_3} \text{ von } 1,25 \text{ bis } 1,05$$

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsgemisch auf 300 bis 380 °C vorerhitzt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Auslegung schrift

1 288 525-



